

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-103653

(43)Date of publication of application : 06.04.1992

(51)Int.Cl.

C08L 29/04
B05D 1/28
C08K 5/00
C08L 29/04
C09J 5/00
C09J129/04
C09J129/04

(21)Application number : 02-222010

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1990

(72)Inventor : INUYAMA AKITOMO
MIYAZAKI HIROTOSHI
SHICHIJO SHOJI
MARUYAMA HITOSHI

(54) RESIN COMPOSITION, ADHESIVE AND BONDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition suitable for an adhesive for paper having excellent high-speed coating performances and ready handleability by blending specific amounts of a polyvinyl alcohol with an inorganic filler, a surfactant, etc.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. polyvinyl alcohol is blended with (B) 10-500 pts.wt. inorganic filler (e.g. kaolinite or halloysite), (C) 0.01-2 pts.wt., preferably 0.02-0.5 pt.wt. surfactant and (D) 0.01-5 pts.wt., preferably 0.05-0.5 pt.wt. polyalkylene glycol (e.g. polyethylene glycol) having 200-15,000 average molecular weight (e.g. polyethylene glycol). An adhesive comprising the composition is coated by using a roll and bonded to paper. The coating is carried out by roll transfer at ≥ 80 m/minute transfer rate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-103653

⑮ Int.Cl.⁵

C 08 L 29/04
B 05 D 1/28
C 08 K 5/00
C 08 L 29/04
C 09 J 5/00
129/04

識別記号

L G U A
L G N B
J G U
J C T A
J C U B

庁内整理番号

6904-4 J
8720-4 D
6904-4 J
6770-4 J
6904-4 J
6904-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)4月6日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 樹脂組成物、接着剤および接着方法

⑯ 特 願 平2-222010

⑰ 出 願 平2(1990)8月22日

⑱ 発 明 者	大 山	昭 朋	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	宮 崎	弘 年	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	七 條	昭 二	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	丸 山	均	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ			
⑲ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅			

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物、接着剤および接着方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリビニルアルコール(A)、無機充填剤(B)、界面活性剤(C)および平均分子量が200～15000のポリアルキレングリコール(D)からなり、成分(A)100重量部に対して、成分(B)の配合割合が10～500重量部であり、成分(C)の配合割合が0.01～2重量部であり、かつ成分(D)の配合割合が0.01～5重量部である樹脂組成物。
- (2) 請求項1記載の樹脂組成物からなる接着剤。
- (3) ロールを用いて請求項2記載の接着剤を塗工することを特徴とする紙の接着方法。
- (4) 転写速度が80 $\frac{\text{mm}}{\text{分}}$ 以上のロール転写により、請求項2記載の接着剤を塗工することを特徴とする紙の接着方法。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は樹脂組成物、接着剤および紙の接着方法に関する。更に詳しくは高速塗工性に優れ、かつ取扱が容易な紙用の接着剤および紙の接着方法に関する。

B. 従来の技術

従来、紙用接着剤としては澱粉、カゼイン、ゼラチン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、グアーガムなどの天然糊剤；カルボキシメチルセルロース（以下、CMCと略記する）、酸化澱粉、メチルセルロースなどの加工糊剤；アクリルエマルジョン、ポリ酢酸エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン、SBRラテックスなどの合成樹脂エマルジョン；ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）を主成分とした接着剤が単独またはこれらの組成物として広く用いられている。

しかし、天然糊剤やその加工糊剤では接着力不足が不足しており、接着剤溶液の粘度安定性が不十分であり、腐敗等の問題があり、さらに品質の一定したものが長期にわたり得られていないなど

の欠点がある。特に澱粉、酸化澱粉系の接着剤は初期接着力が低いために高速塗工が困難となる欠点があった。

一方、エマルジョンやラテックスは接着力はすぐれているものの、機械的安定性に欠け、初期タック、特にウェットタックが不足しており、耐クリープ性に劣り、表面が皮張しやすいなどの問題点を抱えているものが多い。

近年、製品のコストダウンや生産性の向上を目指して、接着剤のロール塗工速度が早くなって来ており、高速塗工性および初期接着力が重要となってきた。

従来の天然糊剤、加工糊剤を主剤とした接着剤では、初期接着力が不足するために、紙へ接着剤を高速塗工する場合、圧着時間を長くとらないと紙接着部が剥離するという問題を有しており、また合成樹脂エマルジョン系接着剤は初期接着力は良好であるが、コストが高いことや高速でロール間の強いシエアを受けるためにブツが発生したり、糊飛び性に問題があり、とうてい満足でき

るものではなかった。

また従来のPVAを主剤とした水系接着剤を用いて高速塗工した場合には、高速回転するにつれて接着剤が激しく飛び散るとか、ローラー間で強いシエアを受けてすじ模様が出て接着剤の転写不良を起こしたり、激しい糸ひき現象を起こしたりするという問題があった。

C. 発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、上記の問題点が全くない樹脂組成物、接着剤および紙の接着方法を提供することにある。

D. 課題を解決するための手段

本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、PVA(A)100重量部、無機充填剤(B)10~500重量部、界面活性剤(C)0.01~2重量部および平均分子量が200~15000のポリアルキレングリコール(D)0.01~5重量部からなる樹脂組成物および接着剤、さらに、それを用いた紙の接着方法を見出し本発明を完成するに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のPVA(A)はビニルエステルをけん化して得られる。

ビニルエステルの具体的な例としては酢酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチン酸ビニル等があげられるが、このうち酢酸ビニルが工業的にも好ましい。

得られたPVA(A)の重合度は特に制限はないが、300~25000が好ましく、1000~2000がより好ましい。PVA(A)のけん化度は50~100モル%のものが好ましく、65~98モル%がより好ましい。けん化度が50モル%より低いと水溶性が悪くなり接着力が低下する傾向があり好ましくない。

本発明の重合度300~25000のPVAが少量の共重合成分を分子内に含むことは、本発明の主旨を妨げない程度において何ら差し支えない。そのような他の成分の導入法の具体例としては、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体またはその塩、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ、ア

リルスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ等のスルホン基含有単量体、(メタ)アクリルアミド-プロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩含有単量体等のアニオンまたはカチオン性単量体などが挙げられる。

しかし、上記のイオン性単量体を共重合せしめた場合には、接着後の耐水性の低下や高温化でのカールの発生などが生ずる傾向にあるので、高い変性度にするには好ましくない。したがってこのような単量体の含有量は3モル%以下とするのが望ましい。

上記以外の共重合成分の具体例としては、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類、(メタ)アクリル酸エステル類、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアミド基含有単量体、アルキルビニルエーテル類、トリメトキシビニルシラン等のシリル基含有単量体、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、イソプロペニルアルコール等の水酸基含有単量体、アリルアセテート、ジメチルアリ

ルアセテート、イソプロベニルアセテート等のアセチル基含有単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン単量体、スチレン等の芳香族系単量体などが挙げられる。

本発明の無機充填剤(B)としては特に限定されるものではないが、そのなかでもカオリナイト、ハロイサイト、パイロフェライトまたはセリサイトなどのクレー；重質、軽質、表面処理された炭酸カルシウム；水酸化アルミニウム；石膏類；タルク；雲母；酸化チタンなどから選ばれた1種以上が好ましい。

これらの無機充填剤は平均粒径が 10μ 以下であることが好ましく、PVAとの組成物にした場合、ブロッキングしたり、底へ沈降したりすることなく、均一なスラリー溶液を与えることが必要である。

PVA(A)100重量部に対する無機充填剤(B)の配合割合は10~500重量部であることが好ましい。

無機充填剤(B)を含まない組成物および接着剤はコスト高になるばかりでなく、初期接着力の発

現が遅く、しかも平衡接着力の低下、耐水性、耐湿性が全く得られないなどの欠点があり、剪断応力や耐クリープ性などに悪い結果を与える。

本発明の界面活性剤(C)は、アニオン性、両性、ノニオン性のいずれでも良いが、特にノニオン性が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、各種脂肪酸塩、高級アルコール硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル燐酸塩、アルキルフェニルポリオキシエチレン硫酸などが挙げられる。両性界面活性剤としてはカルボン酸型、例えばポリオクチルポリアミノエチルグリシン、ドデシルポリアミノエチルグリシンなどが挙げられる。ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどが挙げられる。界面活性剤(C)の添加量はPVA(A)100重量部に対して、0.01~2重量部、好ましくは0.02~0.5重量部であり、0.01重量部未満では樹脂組成物を接着剤として用いた場合に、

飛散量が多くなり、2重量部より大では初期接着力が低下するので好ましくない。

本発明のポリアルキレングリコール(D)は、平均分子量が200~15000のものが好ましい。ポリアルキレングリコール(D)の平均分子量が200未満では樹脂組成物を接着剤として用いた場合に、飛散量が多くなり、平均分子量が15000を超えるとジャンピングとか糸引き性が悪くなるので好ましくない。ポリアルキレングリコール(D)の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールのブロック共重合体などが挙げられる。ポリアルキレングリコール(D)の添加量はPVA(A)100重量部に対し、0.01~5重量部、好ましくは0.05~0.5重量部であり、0.01重量部未満では樹脂組成物を接着剤として用いた場合に、飛散量が多くなり、2重量部より大では初期接着力が低下するので好ましくない。

本発明の樹脂組成物および接着剤は、本発明の主旨を妨げない程度において、他の添加物を加え

ても何ら差し支えない。ポリリン酸ソーダやヘキサメタリン酸ソーダ等のリン化合物の金属塩；水ガラス等の無機物の分散体；ポリアクリル酸およびその塩、アルギン酸ソーダ、 α -オレフィン-無水マレイン酸共重合体などのアニオン性高分子化合物とその金属塩などを併用することにより、流動性がより一層改良される。また必要に応じてCMC、各種消泡剤、防曇剤、防霉剤、着色顔料、消臭剤、香料なども添加することができる。また接着力の改善のために硼酸、硼砂、グリセリンなどの多価アルコールの硼酸エステルなどの水溶性硼素化合物を添加することができる。

ただし添加量が多くなると高速塗工性に悪影響を与えるのでPVA(A)100重量部に対して、これらの添加剤は10重量部未満が適当である。

次に本発明の接着剤について説明する。

本発明の接着剤は上記の樹脂組成物からなり、紙、木材、プラスチック、布などの接着剤として用いられ、特に紙用の接着剤として優れている水系の接着剤である。

本発明の接着剤は水系の接着剤であるが、凍結防止剤や接着剤相に柔軟性を付与するために、メタノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、セロソルブ類などの有機溶剤類などを添加してもよい。

これらの接着剤の調整方法としては、特に制限はないがその1例としてはPVA(A)、無機充填剤(B)、界面活性剤(C)およびポリアルキレングリコール(D)をあらかじめ混合したものを攪拌しながら水中に投入する方法または界面活性剤(C)、ポリアルキレングリコール(D)、無機充填剤(B)、PVA(A)を逐次攪拌しながら水に投入してスラリー液を調整する方法が挙げられる。

接着剤の調整はバッチ方式あるいは連続方式のどちらでも良く、ジェットクツカーや調製槽において、このスラリー液に蒸気を直接吹き込む加熱方式、あるいはジャケットによる間接加熱方式のような任意の加熱方式によって加熱溶解して調整しても良い。

本発明の接着剤は各用途によって接着剤の粘度

はさまざまであるが、高速塗工性を意図した場合、その貼合せ温度での粘度はB型粘度で100~8000センチポイズが適当な粘度範囲である。

次に本発明の紙の接着方法について説明する。

本発明の接着剤はロールを用いて、特に高速塗工することにより、紙を接着する場合に好適に用いられる。

この場合は、転写速度80m/分以上の場合でも、好適に用いられる。

紙としては特に制限はないが、特に段ボールなどの板紙の場合でも、好適に用いられる。

E. 実施例

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により、なんら限定されるものではない。なお以下で、部および%は特に断らない限り、それぞれ重量部および重量%を意味する。

以下の実施例および比較例に用いた試料の明細を表-1に示す。

表-1 PVA

PVAの略号	重合度	けん化度(モル%)
PVA-1	550	95.8
"-2	1750	95.3
"-3	4000	95.7
"-4	8000	95.7

表-2 ポリアルキレングリコール

ポリアルキレングリコールの略号	平均分子量
# 2000	2000
# 6000	6000
# 8000	8000
# 10000	10000
# 12000	12000
# 15000	15000
# 18000	18000
# 20000	20000

また以下の実施例および比較例において使用した無機充填剤は次の通りである。

ファイラー-1: ASP-200(エンゲルトハルト社製)、平均粒径0.55 μ m、カオリナイト系クレ-
ファイラー-2: Huber-900(ヒューバー社

製)、平均粒径0.6 μ m、カオリナイト系クレ-

ファイラー-3: ホワイトンP-30(白石工業社製)、平均粒径1.75 μ m、重質炭酸カルシウム

樹脂組成物および接着剤の調整はPVA(A)、無機充填剤(B)、界面活性剤(C)(第1工業製薬製のセラモCD-14)を粉末の状態で十分混合したものを攪拌しながら水に投入し、その後所定のポリアルキレングリコール(D)を入れ、86℃まで昇温溶解して調整した。

高速塗工性の評価および初期接着性は以下の方法により行つた。その結果を表3に示す。

[高速塗工性]

第1図に示した3本のロールを用いてテストを行つた。ロール(I)の表面速度を120m/min、ロール(II)を60m/minに調整し、ロール(II)とロール(III)の間に接着剤糊液を加えて、以下のテストを行つた。

(1) ジャンピング: ロール(I)とロール(II)の間で糊液の液滴が外へ飛び出すかどうかの状態を見る。

(2) ロール転写性：ロール(I)へ糊液が均一にのるかどうかを見る。

(3) 発泡性：糊液がどのくらい、泡を噛み込むかを見る。テスト前とテスト後の糊液100ml容積当たりの重量を測定し、その重量比であらわす。

$$\text{発泡性}(\%) = (\text{テスト後重量} / \text{テスト前重量}) \times 100$$

(4) 糸引：ロール(I)とロール(II)の間の糊液の糸引き性を見る。

[初期接着性]

坪量412g/m²の板紙原紙を20mm×100mmの大きさに切断して、この片面へ接着剤を50g/m²(wet)になるようにバーコーターで塗布した後、別の原紙を貼合せ、200g/cm²の圧力下で30～120秒間圧締め後の接着力を剥離強度の測定を行って評価した。

以下余白

表 - 3

	接 着 剤 組 成							固形分 濃 度 (%)	接着剤 粘度 ¹⁾ (cpe)	高 速 塗 工 性 (120m/min)				初 期 接 着 力 (g/cm)				総 合 評 価	
	P V A (A)		無機充填剤(B)		顔料(C)		\$97412270-H(D)			ジャン ピング	ロール 転写性	発泡性 (%)	糸引性	30	60	90	120		
	略 号	(部)	略 号	(部)	(部)	略 号	(部)							秒後	秒後	秒後	秒後		
実施例-1	PVA-1	100	ファイラー-2	152	0.25	# 2000	1.27	19.4	2380	○	○	91	○	15	30	70	150	○	
～ -2	～ -3	100	～ -2	123	0.45	# 4000	2.27	19.7	2440	○	○	89	○	25	50	95	150	○	
～ -3	～ -2	100	～ 1	120	0.43	# 6000	0.43	20.0	2200	○	○	89	○	20	35	70	180	○	
～ -4	～ -4	100	～ 3	152	0.25	# 8000	1.27	19.0	2570	○	○	92	○	30	80	145	220	○	
～ -5	～ -2	100	～ 2	118	0.22	#10000	1.09	19.9	1980	○	○	81	○	20	35	60	160	○	
～ -6	～ -2	100	～ 2	118	0.44	#12000	2.19	19.6	2030	○	○	82	○	20	35	70	170	○	
～ -7	～ -3	100	～ 1	121	0.45	#15000	0.45	19.3	2110	○	○	83	○	15	30	55	160	○	
比較例-1	～ -4	100	～ 3	117	0.43	#18000	0.43	19.6	2240	△	○	76	△	10	20	45	140	△	
～ -2	～ -4	100	～ 3	117	0.43	#20000	0.44	19.8	2300	×	○	78	×	10	20	50	150	×	

1) B型粘度計、30℃で測定。

2) 上表の記号の説明：○(良好)、△(やや良好)、×(不良)

実施例 - 8

実施例 - 3 で使用した [P V A - 2] を 100 部、
[# 6000] を 1.3 部、界面活性剤 0.52 部、および
実施例 - 2 で使用した [フィラー 1] 142 部を粉
末で混合して、水 1039 部へ攪拌しながら投入し、
96℃ で加熱溶解した。30℃ における B 型粘度は、
2000 センチポイズ、固形分濃度は 19.8% であった。

幅 90cm、長さ 145cm の E - フルートの片面ダン
ボールと印刷した板紙との接着貼合せ試験を行っ
た。塗布速度は毎分 80 枚の速度で、接着剤の転写
ロールの速度は 120m/分 であった。

転写ロールの後部へ一定面積の黒い紙を置き、
ジャンピングする潮液の飛散状態を見た。片面ダン
ボールへ接着剤を塗布し、板紙と貼合せた後、
1 分間プレスすることにより接着を完了した。

10 分間の連続接着試験の結果、黒い紙へのジャン
ピングの痕跡はほとんど見られず、接着剤の流動
性も良好で、高速塗工性はすぐれていた。また
プレス後の板紙を手ではがしたところ、接着層で
は紙破壊がおこり、接着性も良好であった。

比較例 - 3

実施例 - 5 で使用した [# 10000] のかわりに、
比較例 1 で使用した [# 18000] を用い、増粘剤
として C M C 0.2 部を用いた他は実施例 - 5 と同
様にして、10 分間の連続貼合せ試験を行った。

黒い紙へ潮液がたくさん付着してジャンピング
が良くないことを示していた。

転写ロールも縞模様を示し、接着剤の部分も泡
を多くかみこみ不安定な状態であった。

接着力は低く接着後剥離したものが多数見られ
た。また接着後乾燥工程に入る前にカールが発生
した。これらの状況から見て連続的に接着するこ
とは不可能であった。

F. 発明の効果

上記の実施例で明らかなとおり、本発明の組成
物からなる接着剤は、特に紙用の接着剤として優
れており、特に初期接着力が高く、かつ高速塗工
にも適している。また本発明の紙の接着方法はロ
ール、特に高速のロール転写法であり、工業的な
価値が極めて高い。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は高速塗工性の評価に用いたロール (I)、
ロール (II) およびロール (III) の回転方向と、接着
剤の相対的位置関係を示す。

- 1 ゴムロール (I)
- 2 ゴムロール (II)
- 3 金属ロール (III)
- 4 接 着 剤

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

第 1 図

